

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-155485

(43) 公開日 平成8年(1996)6月18日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

C 0 2 F 3/28

識別記号

Z A B Z

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平6-300737

(22) 出願日 平成6年(1994)12月5日

(71) 出願人 000001063

栗田工業株式会社

東京都新宿区西新宿3丁目4番7号

(72) 発明者 依田 元之

東京都新宿区西新宿3丁目4番7号 栗田  
工業株式会社内

(72) 発明者 西村 総介

東京都新宿区西新宿3丁目4番7号 栗田  
工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 重野 剛

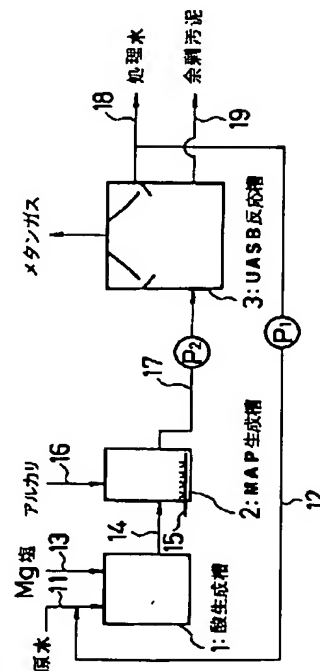
(54) 【発明の名称】 嫌気性処理法

(57) 【要約】 (修正有)

【目的】 スケーリングを引き起こすことなく MAP (リン酸アンモニウムマグネシウム) を析出させることにより、UASB法により有機物と窒素及びリンの同時除去を行うと共に、グラニュール汚泥の浮上、流出を防止する。

【構成】 酸生成槽 1 又はその流出水にマグネシウム塩を添加すると共に、酸生成槽 1 の流出水を攪拌しながら溶存炭酸ガスをストリッピングし、pH を 7~9 に調整した後、UASB 型メタン生成槽 3 に通水する。

【効果】 Mg 塩の添加と pH 調整で MAP が析出する。攪拌作用でスケーリングを防止して MAP 粒子を効率的に析出し、また溶存炭酸ガスのストリッピングにより pH 調整のためのアルカリ使用量の低減が図れると共に、UASB 反応槽においては MAP 粒子を核としてグラニュール汚泥が成長し、グラニュール汚泥が安定する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 窒素及びリンを含有する有機性排水を酸生成槽で処理した後、UASB型メタン生成槽で処理する方法において、

酸生成槽又はその流出水にマグネシウム塩を添加すると共に、攪拌しながらpHを7～9に調整した後、UASB型メタン生成槽に通水することを特徴とする嫌気性処理法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は嫌気性処理法に係り、特に、焼酎廃液、ウイスキー蒸留廃液、ビール仕込排水などの、窒素及びリンの栄養塩類を含む高濃度有機性排水をUASB嫌気処理で効率的に処理して、有機物と共に、窒素及びリンの同時除去も可能とする嫌気性処理法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 UASB法、即ち、上向流嫌気性汚泥床法(Upflow Anaerobic Sludge Blanket Process)は、嫌気性菌(メタン生成細菌)を、付着担体を用いることなく自己造粒又は核となる物質に造粒させてなる造粒汚泥(グラニュール)の汚泥床(スラッジブランケット)を形成した反応槽(UASB型メタン生成槽)に、原水を上向流で通水して処理する方法であり、反応槽中に高濃度の微生物を保持することが可能であることから、高負荷処理にて、有機性排水中の有機物を効率良く分解除去することができる方法である。UASB法は、好気性活性汚泥法に比べて、反応槽容積当りの有機物負荷が10kg-CODcr/m<sup>3</sup>/day以上と高く、曝気のためのエネルギーが不要で、メタンガスとしてエネルギーの回収が可能である上に、余剰汚泥発生量が少ないといった優れた特長を備えている。

【0003】 一方、アンモニア性窒素及び正リン酸が共存する系内に、マグネシウム塩が存在すると、アルカリ性条件ではMgNH<sub>4</sub>PO<sub>4</sub>・6H<sub>2</sub>O(リン酸アンモニウムマグネシウム(MAP))の結晶が生成することは良く知られている。この反応は、通常、アルカリ側でNH<sub>4</sub>-N>100mg/lの条件で進行すると言われている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 UASB法において、余剰汚泥発生量が少ないという特長は、逆に、排水中の栄養塩類を菌体中に取り込む量が少ないということを意味し、このため、UASB法では、原水中に含まれる窒素やリンが、菌体に取り込まれて除去されるという効果は期待できない。このようなことから、UASB法による処理のみで、有機物と共に窒素やリンを除去することは困難であり、閉鎖性水域の富栄養化現象となる窒素やリンを除去するためには、硝化/脱窒や凝集沈澱などの後処理プロセスを組み合わせる必要がある。

【0005】 ところで、UASB法の操作上の問題点として、グラニュール汚泥の浮上、流出が挙げられる。グラニュール汚泥の浮上、流出は、処理水質の悪化とUASB反応槽内の菌体量の減少をもたらすため、これを防止する技術が求められている。

【0006】 前記MAPの生成反応を、UASB反応槽内で起こさせ、グラニュール汚泥中にMAPを析出させることができるならば、UASB法による有機物と窒素及びリンの同時除去が可能となる上に、汚泥中の無機分が相対的に増加するため汚泥の沈降性を向上させることができる。

【0007】 このようなことから、pHをアルカリ側とすると共に、マグネシウム塩を添加した原水をUASB法により嫌気性処理することも検討されているが、この場合には、MAPの結晶はグラニュール汚泥中のみならず、流速の大きい配管内やポンプ内にもスケールとなって析出し、配管閉塞、ポンプの作動不良などの問題を引き起こす。特に、UASB反応槽内部にまで延びる原水供給配管にスケールが付着した場合には、スケール除去は極めて困難である。

【0008】 本発明は上記従来の問題点を解決し、スケールリングを引き起こすことなくMAPを析出させることにより、UASB法により有機物と窒素及びリンの同時除去を行うと共に、グラニュール汚泥の浮上、流出を防止する嫌気性処理法を提供することを目的とする。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】 本発明の嫌気性処理法は、窒素及びリンを含有する有機性排水を酸生成槽で処理した後、UASB型メタン生成槽で処理する方法において、酸生成槽又はその流出水にマグネシウム塩を添加すると共に、攪拌しながらpHを7～9に調整した後、UASB型メタン生成槽(以下「UASB反応槽」と称す。)に通水することを特徴とする。

【0010】 以下、図面を参照して本発明の嫌気性処理法を詳細に説明する。

【0011】 図1は本発明の嫌気性処理法の一実施例方法を説明する系統図である。

【0012】 図1に示す方法において、焼酎廃液、ウイスキー蒸留廃液、ビール仕込排水などの原水を、配管1よりまず酸生成槽1に導入し、水中の糖、タンパクなどを、乳酸、プロピオン酸、ラク酸、酢酸などの揮発性低級脂肪酸に分解する。即ち、酸生成槽1では、酸生成細菌が浮遊状態で又は担体に固定された状態で存在しており、低級脂肪酸への分解反応が行われる。

【0013】 本実施例においては、この酸生成槽1に、後段のUASB反応槽2の処理水の一部をポンプP<sub>1</sub>を備える配管12より循環すると共に、マグネシウム(Mg)塩を配管13より添加する。

【0014】 このように、UASB反応槽2の処理水の一部を循環することにより、酸生成槽1における酸生成

3

による極端なpH低下を防止して、酸生成速度を高めると共に、後段のMAP生成槽2において、pH調整のためのアルカリ添加量の低減を図ることができる。

【0015】この酸生成槽1内は処理水の循環水量や原水濃度等によっても異なるが、通常pHが4~7、好ましくは4.8~6.5の弱酸性状態になっており、この中でMAPの析出はない。酸生成槽1には酸生成速度を高めるために必要に応じてアルカリを添加することもできるが、pHはあくまでも上記範囲とするのが好ましい。

【0016】酸生成槽1に添加するMg塩としては、水酸化マグネシウム(Mg(OH)<sub>2</sub>)、酸化マグネシウム(MgO)、塩化マグネシウム(MgCl<sub>2</sub>)、硫酸マグネシウム(MgSO<sub>4</sub>)等を用いることができ、これらのうち、アルカリ剤としてpH調整にも有効であることからMg(OH)<sub>2</sub>を用いても良く、また、系内のpHが6.5を超えるような場合には、MgCl<sub>2</sub>等の酸性塩を添加する。

【0017】Mg塩の添加割合は、除去すべきリン、即ち、原水中のリンの1モル倍以上、好ましくは1.1~1.5モル倍とする。

【0018】酸生成槽1の流出水は、次いで、配管14よりMAP生成槽2に送給され、槽内において攪拌される。攪拌は機械的攪拌でも良いが散気管15から空気又は窒素を曝気して攪拌するのが好ましい。なお、このように曝気することにより溶存炭酸ガスを除去することができる。

【0019】このMAP生成槽2に配管16より必要に応じて水酸化ナトリウム(NaOH)等のアルカリが添加されることにより、pHが7~9好ましくは8~8.5に調整される。このMAP生成槽2でpHを7~9好ましくは8~8.5に調整することにより、MAP生成槽2内で系内のPO<sub>4</sub>-P、NH<sub>4</sub>-N及びMg<sup>2+</sup>が反応してMAPの微粒子が析出する。

【0020】この調整pHが7未満ではMAPの析出効率が悪く、逆に、調整pHが9を超えると、後段のUASB反応槽3におけるメタン生成効率が低下する。

【0021】このMAP生成槽2におけるpH調整と攪拌により、スケーリングを引き起こすことなく、MAP粒子が効率的に析出するようになる。特に曝気で溶存炭酸ガスをストリップングして除去することにより、系内のpHが上昇し、pH調整のために添加するアルカリ量を少なくすることができる。更に、後段のUASB反応槽3におけるpHの過上昇を防止することができる。

【0022】MAP生成槽2に添加するアルカリとしては、NaOHの他、水酸化カルシウム(Ca(OH)<sub>2</sub>)等も使用可能であるが、Mg(OH)<sub>2</sub>を添加してpH調整とMg塩の添加とを同時に行うこともできる。即ち、この場合においては、Mg塩の添加は酸生成槽1ではなくMAP生成槽2で行えば良い。

4

【0023】MAP生成槽2においては、曝気による攪拌とpH調整により粒径数十μm~0.3mm程度のMAP粒子が生成する。このようなMAP粒子の生成のためのMAP生成槽2の滞留時間としては10~60分程度で十分である。なお、MAP生成槽2における曝気量は3~10Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>/Hr程度とするのが好ましい。

【0024】MAP生成槽2の流出液は次いでポンプP<sub>2</sub>を備える配管17よりUASB反応槽3に送給される。UASB反応槽3においては、流入したMAP粒子の表面に嫌気性生物膜が形成され、それが成長することによりグラニュール汚泥が成長し、有機酸からのメタン生成反応が円滑に進行する。即ち、本発明ではMAP粒子がグラニュール汚泥の核として機能する。

【0025】これにより、メタン生成反応による有機物の分解と共に、UASB反応槽3内のグラニュール汚泥内に、原水中のリン及び窒素がMAPとして固定化され、有機物、リン及び窒素が除去された処理水は、その一部が配管12より酸生成槽1に循環され、残部は配管18より系外へ排出される。

【0026】なお、生成したMAP含有グラニュール汚泥は、MAP析出により比重が増大することにより、沈降性が高くなり、UASB反応槽3内での浮上及びUASB反応槽3からの流出が防止される。余剰汚泥は、配管19より抜き出される。

【0027】図1に示す方法は、本発明の一実施例方法を示すものであって、本発明はその要旨を超えない限り、何ら図示の方法に限定されるものではない。

【0028】例えば、UASB反応槽3の処理水の一部を循環する場合、この循環は図1に示す如く、酸生成槽1の原水導入配管11に循環するものに限られず、酸生成槽1に直接循環しても良い。また、酸生成槽1の流出水配管14、更にはMAP生成槽2に循環しても良く、いずれの場合も同様の効果を得ることができる。

【0029】Mg塩の添加についても、酸生成槽1に添加する他、原水導入配管11、酸生成槽1の流出水配管14、或いはMAP生成槽2に添加しても良い。

【0030】また、図1に示す如く、MAP生成槽で曝気及びpH調整を行わずに、曝気槽とpH調整槽とを各々設け、前段の曝気槽で曝気した後、後段のpH調整槽でアルカリを添加して攪拌しながらpH調整することもできる。この場合には、曝気槽におけるMAP析出による散気管の目詰りを有効に防止することができる。

【0031】なお、本発明の方法においては、生物反応とMAPの析出による窒素及びリンの除去を共存させる必要上、生物の増殖量とMAP生成量とある程度の範囲でバランスさせる必要がある。例えば、生成するMAPが生物増殖量よりもはるかに多ければ、微生物のSRTが維持できなくなり、生物処理が不可能となる。従って、この生物反応とMAPの生成とのバランスの面か

5

ら、本発明の方法は、実用的には、 $COD_{cr}$ 濃度に対して2%程度以下のT-P濃度の原水に適用するのが有効である。

【0032】

【作用】本発明においては、UASB反応槽の前段でMg塩を添加すると共にpH調整を行ってMAP粒子を析出させる。このMAP粒子の析出に当り、溶存炭酸ガスを除去することにより、pH調整のために必要なアルカリ添加量の低減を図ることができ、また、この炭酸ガスの除去の際のストリップングによる攪拌作用で、スケーリングを引き起こすことなくMAP粒子を効率的に析出させることが可能となる。しかも、後段のUASB反応槽におけるpHの過上昇によるメタン生成効率の低下を防止することもできる。因みに、ストリップングを行わずにアルカリのみでpH調整すると、後段のUASB反応槽において有機酸がメタンに分解される際にpHが上昇し、メタン生成細菌の適する上限pHの8.5を超えることがあるため、酸でpHを下げる必要がでてくる。

【0033】このようにしてMAP粒子が析出した水がUASB反応槽に流入すると、UASB反応槽においては、このMAP粒子を核としてグラニュール汚泥が成長する。このMAP粒子はUASB反応槽内に継続的に供給されるために、安定にグラニュール汚泥も増加し、MAPのグラニュール汚泥内への取り込みによるN、P除去のみならず、メタン生成効率の向上という効果も奏される。

【0034】しかも、グラニュール汚泥はMAPを取り込んでその比重が増大することにより沈降性が高められ、UASB反応槽内での浮上及びUASB反応槽からの流出が効果的に防止される。

【0035】

【実施例】以下に実施例及び比較例を挙げて本発明をより具体的に説明する。

【0036】実施例1

図1に示す方法に従って、下記基質を含む下記水質の原水の処理を行った。

【0037】原水 (mg/l)

グルコース： 15000

\*

\*エタノール： 5000

酵母エキス： 600

$NH_4-N$ ： 400

$PO_4-P$ ： 150

$COD_{cr}$ ：約22000

酸生成槽、MAP生成槽及びUASB反応槽の仕様並びに処理条件は下記の通りとし、ビール工場排水を処理しているUASB反応槽より3リットル(125g-VSS)の種汚泥をUASB反応槽に植種し、酸生成槽にMg塩として $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ を1280mg/l ( $Mg/P=1.3$ モル比)添加すると共にMAP生成槽で5リットル/リットル/Hrの曝気を行った(MAP生成槽滞留時間17分)。酸生成槽のpHは6.0~6.2であり、MAP生成槽のpHは7.4~7.6となるように、25重量%のNaOH水溶液を添加して、3ヶ月間連続運転を行った。

【0038】処理条件等

酸生成槽：容量2.5リットル(直径10cm×高さ32cm)

20 MAP生成槽：容量0.5リットル(直径5cm×高さ25cm)

UASB反応槽：容量9リットル(直径10cm×高さ1.2m)

温度：30℃(30℃の恒温室内にて実施)

通液量：6.0~6.2リットル/日

$COD_{cr}$ 負荷：14.3~15.1kg- $COD_{cr}$ /m<sup>3</sup>/日

処理水循環量：原水量の10倍

ポンプ：ペリスタルティックポンプ

30  $COD_{cr}$ 除去率の推移を図2に示す。また、UASB反応槽流入水の $NH_4-N$ 濃度及び $PO_4-P$ 濃度と、UASB反応槽流出水(処理水)の $NH_4-N$ 濃度及び $PO_4-P$ 濃度の推移を図3に示す。

【0039】また、運転開始時と3ヶ月連続運転後のUASB反応槽の汚泥濃度、汚泥床高さ及び汚泥保持量を表1に示す。

【0040】

【表1】

汚泥保持量の比較

	開始時			3ヶ月連続運転後		
	SS	VSS	VSS/SS	SS	VSS	VSS/SS
濃度 (mg/l)	48,700	41,400	0.85	131,000	66,300	0.51
汚泥床高さ (cm)	52			80		
汚泥保持量 (g)	146	125	-	821	416	-

【0041】図2、3及び表1より次のことが明らかである。

【0042】即ち、本実施例において、UASB反応槽

における有機物のメタンへの分解は極めて順調で、溶解性 $COD_{cr}$ 除去率は概ね95%程度であった。また、 $PO_4-P$ も70%程度除去され、それにほぼ相当するN

H<sub>4</sub>-Nが除去された。

【0043】また、MAPを核として次々にグラニューール汚泥が生成されたため、3ヶ月連続運転後には汚泥濃度(VSS)は実験開始時のほぼ1.5倍まで増加し、しかも、グラニューール汚泥中にMAPが生成するため、汚泥のVSS/SS比は減少して、沈降性が増した。

【0044】なお、運転期間中は汚泥引き抜きを行っていないが、実装置では1~3ヶ月に一度程度余剰汚泥としてグラニューール汚泥を引き抜く必要がある。ただし、この余剰汚泥は長期間保存可能であるため、他の装置の立ち上げ用種汚泥として或いは肥料等として有効利用することができる。

#### 【0045】比較例1

MAP生成槽において曝気を行わなかったこと以外は、実施例1と同様にして運転を行った。

【0046】その結果、pH調整のためのアルカリ使用量は実施例1の場合の約1.6倍となり、しかも、UASB反応槽におけるpH上昇で溶解性COD<sub>cr</sub>の除去率が92%に低下した。

#### 【0047】

【発明の効果】以上詳述した通り、本発明の嫌気性処理法によれば、焼酎廃液、ウイスキー蒸留廃液、ビール仕込排水などの、窒素及びリンの栄養塩類を含む高濃度有

機性排水をUASB嫌気処理で効率的に処理して、有機物と共に、窒素及びリンの同時除去を可能とすることができ、従って、後段に凝集処理、硝化/脱窒などのプロセスを付加することが不要であるか又は付加しても小型の装置で良く、処理効率及び処理コストが大幅に改善される。

【0048】更に、グラニューール汚泥の浮上、流出を防止して、UASB反応槽の菌体保持量を著しく高く維持することもできることから、高負荷処理による効率的な処理が可能である。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の嫌気性処理法の一実施例方法を説明する系統図である。

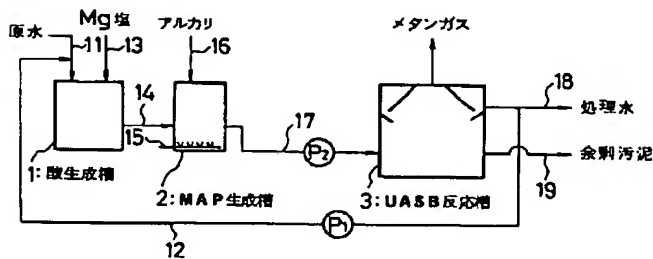
【図2】実施例1におけるCOD<sub>cr</sub>除去率の推移を示すグラフである。

【図3】実施例1におけるUASB反応槽流入水のNH<sub>4</sub>-N濃度及びPO<sub>4</sub>-P濃度と、UASB反応槽流出水(処理水)のNH<sub>4</sub>-N濃度及びPO<sub>4</sub>-P濃度の推移を示すグラフである。

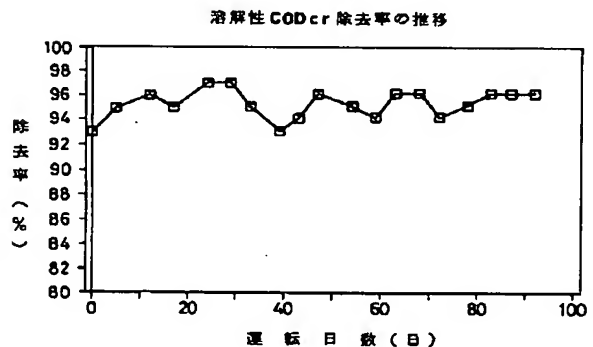
#### 【符号の説明】

- 1 酸生成槽
- 2 MAP生成槽
- 3 UASB反応槽

【図1】



【図2】



【図3】

